

Novel azetidinylanilines and a process for their preparation

Publication number: DE3627246

Publication date: 1988-02-18

Inventor: BUYSCH HANS-JOSEF DR (DE);
MUES PETER DR (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- **international:** C07D205/04; C07D239/10;
C07D205/00; C07D239/00; (IPC1-
7): A01N43/44; C07D305/06;
C07D205/04; C07D239/10

- **european:** C07D205/04; C07D239/10B

Application number: DE19863627246 19860812

Priority number(s): DE19863627246 19860812

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3627246

Novel azetidinylanilines of the formula in which R<1> and R<2> can be identical or different and denote a phenyl radical or naphthyl radical which is optionally mono- or polysubstituted by a C1-4-alkyl radical, or by chlorine, bromine or nitro or a trifluoromethyl, alkoxy or carbalkoxy radical having 1-4 carbon atoms and R<3> represents an alkyl radical having 1-4 carbon atoms, are prepared by heating hydroxymethylated propyleneureas of the formula in which R<1>, R<2> and R<3> have the meaning indicated above, in the presence of transition metal catalysts.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3627246 A1

⑬ Int. Cl. 4:

C07D 205/04

C07D 239/10
// C07D 305/06,
A01N 43/44

⑯ Aktenzeichen: P 36 27 246.9
⑰ Anmeldetag: 12. 8. 86
⑱ Offenlegungstag: 18. 2. 88 ✓

DEUTSCHES PATENTAMT

DE 3627246 A1

⑥ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦ Erfinder:

Buysch, Hans-Josef, Dr., 4160 Krefeld, DE; Mues, Peter, Dr., 4100 Duisburg, DE

⑤ Neue Azetidinaniline sowie ein Verfahren zu deren Herstellung

Neue Azetidinaniline der Formel



worin

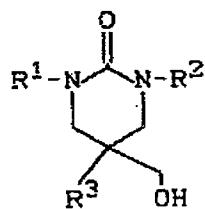
R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,
in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren.

worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C₁₋₄-Alkylrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalcox- yrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest

bedeuten und

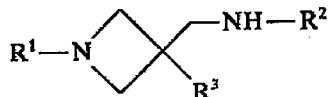
R³ ein Alkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen darstellt,
werden hergestellt durch Erhitzen von hydroxymethylierten Propylenharnstoffen der Formel



DE 3627246 A1

Patentansprüche

1. Azetidinamine der allgemeinen Formel



worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C_{1-4} -Alkyrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalkoxyrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und

R^3 einen Alkyrest mit 1-4 C-Atomen

darstellt.

2. Verfahren zur Herstellung von Azetidinaminen der Formel



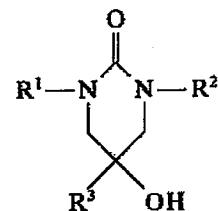
worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C_{1-4} -Alkyrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalkoxyrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und

R^3 einen Alkyrest mit 1-4 C-Atomen

darstellt,

dadurch gekennzeichnet, daß man hydroxymethylierte Propylenharnstoffe der Formel



worin

R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren erhitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydroxymethylierten Propylenharnstoffe bei Temperaturen von 160-260°C erhitzt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangsmetallkatalysatoren Zinnverbindungen einsetzt.

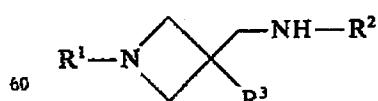
5. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren in Mengen von 0,01-5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten hydroxymethylierten Propylenharnstoffen, einsetzt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Azetidinamine sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Azetidine werden im allgemeinen durch klassische Ringschlußreaktion hergestellt (Heterocyclic Compounds with Three- and Fourmembered Rings, Vol. II, S. 855 ff, Interscience Publishers 1964).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Azetidinamine der allgemeinen Formel I



(I)

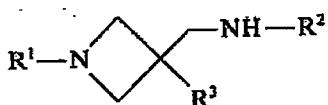
worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C_{1-4} -Alkyrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy-, oder Carbalkoxyrest mit 1-4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und

R^3 einen Alkyrest mit 1-4 C-Atomen

darstellt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen Azetidinane
line der allgemeinen Formel I

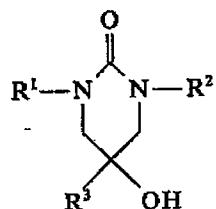


(I)

5

worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und einen gegebenenfalls durch einen C₁–4-Alkylrest, durch Chlor, Brom, Nitro, einen Trifluormethyl-, Alkoxy- oder Carbalkoxyrest mit 1–4 C-Atomen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest oder Naphthylrest bedeuten und R³ einen Alkylrest mit 1–4 C-Atomen darstellt,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man hydroxymethylierte Propylenharnstoffe der allgemeinen Formel II



(II)

20

25

worin

R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,
in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren erhitzt.

Als Alkylreste mit 1–4, bevorzugt 1–2 Kohlenstoffatomen der Formeln I und II seien genannt: der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und tert. Butyl-Rest, bevorzugt der Methyl- und Ethylrest.

Als Alkoxygruppen mit 1–4, bevorzugt 1–2 Kohlenstoffatomen der Formeln I und II seien genannt: der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy-, Isopropyloxy-, n-Butyloxy-, Isobutyloxy- und tert. Butyloxy-Rest, bevorzugt der Methoxy- und Ethoxyrest und als Carbalkoxygruppen mit 1–4 bevorzugt 1–2 Kohlenstoffatomen der Formeln I und II seien genannt: Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propyloxycarbonyl, Isopropyloxycarbonyl, n-Butyloxycarbonyl, Isobutyloxycarbonyl und tert.-Butyloxycarbonyl, bevorzugt Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl.

Zum Beispiel können solche Verbindungen der Formel II in das erfundungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, in denen die Reste R¹–R³ folgende Bedeutung haben:

30

35

40

45

50

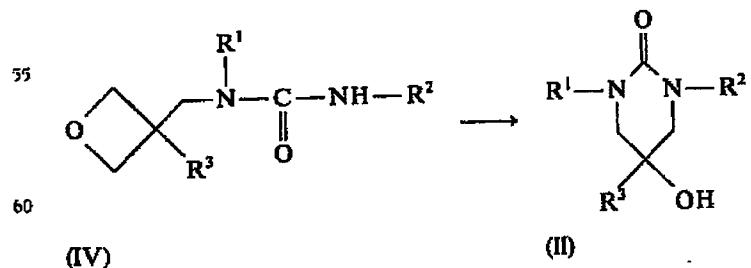
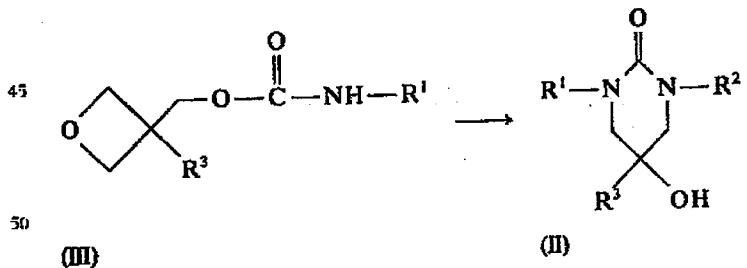
55

60

65

	R ¹	R ²	R ³
5			C ₂ H ₅
10			C ₂ H ₅
15			CH ₃
20			CH ₃
25			C ₂ H ₅
30			
35			C ₄ H ₉

Die als Ausgangsprodukte eingesetzten 5-hydroxymethylierten Propylenharnstoffe können auf einfache Weise aus Oxetanylurethanen der allgemeinen Formel III oder aus Oxetanylharnstoffen der allgemeinen Formel IV durch Erhitzen in Gegenwart eines basischen Katalysators entsprechend den angegebenen Reaktionsgleichungen hergestellt werden:



65 Die Oxetanylurethane der Formel III sind wiederum auf einfache Weise durch Addition entsprechender Oxetanylalkohole mit entsprechenden aromatischen Isocyanaten in Gegenwart geeigneter inerter Lösungsmittel und Katalysatoren zu erhalten. Die Oxetanylharnstoffe der Formel IV gewinnt man auf ähnlichem Wege durch Addition von entsprechenden Oxetanylaminen an entsprechenden Isocyanaten. Die Oxetanylamine wiederum werden durch Erhitzen von Urethanen cyclischer Carbonate in Gegenwart von basischen Katalysatoren

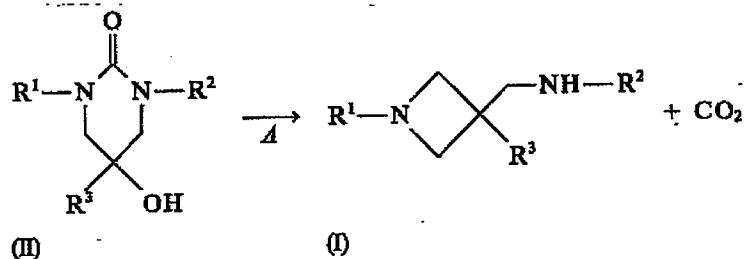
erhalten, wobei die Urethane auf einfache Weise durch Additions der entsprechenden, gegebenenfalls substituierten Isocyanate an 5-Hydroxy-methyl-1,3-dioxan-2-, die gemäß der US-PS 44 40 937 hergestellt werden, in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels unter Verwendung von entsprechenden Katalysatoren erhalten werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die cyclischen Harnstoffe der allgemeinen Formel II in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren auf Temperaturen im Bereich von etwa 160—260°C, vorzugsweise 180—220°C erhitzt.

Als Übergangsmetallkatalysatoren werden vorzugsweise Sn-Verbindungen eingesetzt, wie sie zur Herstellung von Kohlensäureestern in der DE-OS 30 17 419 beschrieben sind. Beispielsweise werden genannt: Butylzinntriethylat, Ethylzinntrioctylat, Ethylzinntrilaurat, Methylzinntrimethylat, Diethylzinnoxid, Diethylzinddiethylat, Diethylzinddistearat, Dibutylzinddimethylat, Dibutylzindlaurat, Dibutylzinnoxid, Dinonylzinntriocetyl, Zinndiesterat, Zinndioctanoat, Triethylzinnoctanoat und Triethylzinnlaurat. Die Katalysatoren werden in Mengen von etwa 0,01–5 Gew.-%, bevorzugt 0,1–3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzter Verbindung der Formel II, eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Erhitzen der cyclischen Harnstoffe der allgemeinen Formel II unter verminderter Druck von etwa 0,01 – 100 mbar, bevorzugt 0,01 – 20 mbar, durchgeführt.

Das bei der Reaktion gemäß dem allgemeinen Formelschema

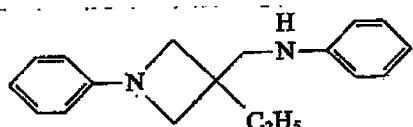


entstehende Kohlendioxyd wird zweckmäßerweise in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle oder in einer geeigneten Flüssigkeit, wie Ethanamin oder Ethylendiamin, unter Carbaminatbildung aufgefangen.

Die erhaltenen Produkte der allgemeinen Formel I können zur weiteren Reinigung fraktioniert destilliert werden.

Die neuen Azetidine sind Vorprodukte zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Polymerisationsbeschleunigern.

Beispiel



50 g (0.16 Mol)

(II mit $R^1 = R^2 =$  , $R^3 = C_2H_5$).

werden mit 0,5 ml Ethylzinntriisooctylat während 7 Stdn. im Ölpumpenvakuum auf 220°C erhitzt. Dabei destillieren (Sdp. 0,1 bar: 170–180°C) 18 g Produkt

(mit $R^1 = R^2 =$  , $R^3 = C_2H_5$)

ab.

ab. 10 g Ausgangsmaterial werden durch Kristallisation aus Methylchlorid umgesetzt zurückgewonnen. 52% Ausbeute (bez. auf umgesetztes Ausgangsmaterial), das ^1H -NMR-Spektrum entspricht der oben angegebenen Struktur.

- Leerseite -